



特許願

特許庁長官 芹並 英年 殿  
昭和50年9月30日

1. 発明の名称 **抄合せ紙の製法**
2. 発明者 **ヤクシクカ ヨンカフクヨウヨンカクダナ  
住所 東京都北区新宿吉川町1-1-1  
氏名 田中一郎 (ほか2名)  
5-10-304**
3. 特許出願人 **ヤクシクカ キヨウシ  
住所 東京都中央区京橋三丁目三番地  
名前 ハマノ工業株式会社  
(氏名) ハマノ 一郎  
代表者 佐野一郎  
50000**
4. 代理人 **人 T107  
住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自動車会館  
氏名 田中一郎 (ほか1名)  
電話 585-2256**



⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-42908  
 ⑬公開日 昭52(1977)4.4  
 ⑫特願昭 50-117165  
 ⑭出願日 昭49(1974)9.30  
 ⑮審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号

7152 35

⑫日本分類	⑬Int.CI	記号
39 C1	D01F 11/04 D01F 11/08	

明細書

1. 発明の名称

抄合せ紙の製法

2. 特許請求の範囲

紙力増強剤を含有する複数部を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオニン性紙力増強剤含有複数部とカチオン性紙力増強剤含有複数部とを抄合せることを特徴とする抄合せ紙の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はたとえば板紙類の如き抄合せ紙の製法に関する。更に詳しくは、紙力増強剤を含有する複数部を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオニン性紙力増強剤含有複数部とカチオン性紙力増強剤含有複数部とを抄合せることにより、抄合せ紙を形成する単位紙層間の接着強度が顕著に改

善された抄合せ紙を提供できる抄合せ紙の製法に関する。

抄合せ紙は2層以上よりなる複数部を抄合せて製造される故で、構造上その単位紙層間に織縫のからみ合いが不充分且つ不均一となりこの部分で剥がれやすいという欠点を有している。

この欠点は、例えば、抄合せ紙を印刷するときに、インキのタフタによって単位紙層間の部分的な剥離状態を招来して、印刷面の不均一現象である“火ぶくれ”を生じたり、或は製造加工のときに割り出せる際、機械によってうける剪断力により“はがれ”を生じて商品の強度を損うというような欠陥を生じるために、業界ではこの技術的課題の解決に大きな関心を持つているが、未だ充分満足し得る解決はなされていない。

上記技術的課題の解決のための従来提案は、砂合せに際して、単位強度面の砂合せ面の片面もしくは両面に接着剤を施したのち砂合せ、形成された砂合せ紙を圧縮、加熱乾燥して層間剥離強度を向上させようという技術的思想に基いている。斯かる接着剤としては、顔粉の樹化樹液、顔粉末の水性樹液、ポリビニルアルコールの水溶液もしくはその粉末の水性樹液、ポリアクリルアミド水溶液などのほかに、たとえば、特開昭48-6004号には、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ステレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、ブタジエン、クロロブレンなどの乳化重合もしくは懸濁重合方式による重合体もしくは共重合体のエマルジョンもしくはラテックスが、又、特開昭48-10305

号には、ポリアクリルアミドのカチオン変性物やエポキシ化ポリアミドポリアミンとアクリルアミドとのグラフト共重合体の如き水溶性熱硬化性カチオン系樹液と顔粉との分散液が、更に又、特開昭48-10306号にはエポキシ化ポリアミドポリアミン又はポリアクリルアミドのホフマン分解物が、天々、提案されている。

これら従来提案において共通するのは、上述の通り、単位強度面の砂合せ面の片面もしくは両面にこれら接着剤を施して砂合せるという技術的思想である。更に、このような従来法においては、接着剤の賦与操作及び顔粉が複雑な形に砂合せに際してこれら接着剤が砂合せ面から単位強度面内部へ吸引されて移行するのを防止しなければ充分な層間剥離強度の向上は認めないため、顔

粉且つ往々柔軟な操作が要求される不利益もある。

本発明者等は砂合せ紙製造における層間剥離強度の改善について前記の結果、上記のよう従来法の技術的思想とは全く異つて、アニオン性粘力増強剤含有強度面とカチオン性粘力増強剤含有強度面を砂合せること、換言すれば、砂合せ面においてイオン的に異なる粘力増強剤が接触するよう强度面を砂合せることによつて、容ある操作で、顔粉に改善された層間剥離強度の向上が達成できることを発見した。

この達成した剥離強度向上の理由は明らかでないが、従来提案の技術思想とは全く異なり、砂合せ時に、砂合せ界面において、イオン的に異なる粘力増強剤が接触し、互いに作用し合つて、その場に於て、コロイド凝聚体が主として該界面

付近で形成されること、及びこのその場で形成されるコロイド粒子の適切なサイズ及びコロイド凝聚体の界面強度の抱き込み作用などが好都合に併起することが、主な原因となつてゐるものと推測している。勿論、本発明はこのような機械推動によつて決定されるものではなく、既に示す比較例の結果と対比して容あるに理解できるよう、全く予想外の改善が達成される。

従つて、本発明の目的に改善された製造装置を有する砂合せ紙の改善された製法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的及び利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明方法においては、砂合せされる強度面の

原料は問質でも共質であつても差支えない。たとえば、成ボール改紙バルブからの混紙延向紙の組合せ、成紙原質からの混紙匹の組み合わせでもよいし、又は又、成クラフトバルブからの混紙匹と成ボール改紙バルブからの混紙匹との組み合わせや、アスペクト混紙匹と成ボール改紙バルブからの混紙匹との組み合わせ、等のように共質原質からの混紙匹の組み合わせでもよい。

混紙匹に威力増強剤を含有せしめるのは、組合せ前の状態の工程で行うことができる。好ましくは成紙匹形成中もしくは成紙匹の紙料スラリーに含有せしめるように添加するのが好ましい。成紙匹改前山、例えばヒーターもしくはチエスト内等のように、バルブ構造が大量の水中に應遇されている状態の適当箇所で、威力増強剤を添加し、

次いで接着アルミニウムなどの定着剤で紙料に定着させる様がとくに好ましい。組みならば、組合せ直前に例えばスプレイなどの手段で抄合わせ界面に施すこともできる。

本発明方法においては、上記のようにして形成されたアニオニ性威力増強剤含有混紙匹とカチオニ性威力増強剤含有混紙匹とを組合わせる。2層を越える多層を組合わせる場合には、必ずしも、アニオニ性威力増強剤含有混紙匹をカチオニ性威力増強剤含有混紙匹とを交互に組合わせる必要はなく、これらイオン的に異なるタイプの威力増強剤含有混紙の一方の被取層と他方の一層とを交互に組合わせたり、両方の被取層を交互に組合わせたりすることができる。更に又、最も耐層間剥離強度の要求される部位についてのタ一層ずつを交

互に組合わせるようによることもできる。これらは、組合わせる混紙匹の種類、厚み、組合せ紙の使用目的、品質威力増強剤の種類及び組み合せなどにもよつて、適当に選択して行うことができる。

本発明方法で用いるアニオニ性威力増強剤及びカチオニ性威力増強剤として公知の種々の威力増強剤を選択利用できる。更に、アニオニ性威力増強剤含有混紙はイオン的にアニオニ性の威力増強剤が主役を占めるものであればよく、カチオニ性の他の威力増強剤の副次性を含有して差支えない。同様にカチオニ性威力増強剤含有混紙についても副次性のアニオニ性の他の威力増強剤の副次性を含有することができる。いづれにせよ、抄紙に際して界面において、イオン的に異なる紙

力増強剤が作用し合つて、所望程度に耐層間剥離強度を増大し得るものであればよい。

本発明で利用するアニオニ性威力増強剤としては、組成構造中に、たとえばカルボキシル基やスルホン基のようなアニオニ性の基もしくはこれらの基を含有するアニオニ性威力増強剤をあげることができる。このようなアニオニ性威力増強剤の例としては、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタアクリルアミドの部分加水分解物、それ等のスルホメチル化物；アクリルアミド、メチルメタアクリルアミド、ジアセトニアクリルアミド等のアクリルアミド系モノマーと、アクリル酸、メチルメタアクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の直合性不饱和酸の單一又はそれ等の混合モノマーとの共重合体類；およびアクリルアミド系モノ

マーとアクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリル酸エステル類と前記高分子不飽和樹脂より成る共重合体などをあげることができる。これらのなかで、とくに好みしいアニオン性紙力増強剤としては、ポリアクリルアミド水溶性物（＝ポリアクリルアミド-アクリル酸共重合体）およびポリアクリルアミド-アクリル酸塩-アクリルニトリル共重合体を、カテオン性紙力増強剤としては、組成中に、たとえばアミノ基、イミノ基、4-ヒドロキシ基などの如きカテオン性の基を含有するカテオン性紙力増強剤をあげることができる。このようなカテオン性紙力増強剤の例としては、カテオン性樹脂-ホルマリン系樹脂、ポリアミドポリアミン共重合体、ポリアクリルアミド・ビニルアミン共重合体、酸化カテオン性樹脂、

ポリアクリルアミドもしくはこれを主成分とする共重合体のマンニッヒ変性樹脂及びこれら共重合体のホフマン分解物、ポリエチレンイミン、カチオン化樹脂などをあげることができる。これらのなかで、とくに好みしいカチオン性紙力増強剤としては、ポリアクリルアミド又はポリアクリルアミド-アクリル酸-アクリルニトリル共重合の各マンニッヒ変性体およびポリアクリルアミド、ビニルアミン共重合体、酸化変性体、ポリアミドポリアミン共重合体を挙げることが出来る。

本発明方法の実施に際して、上記例示の如きアニオン性紙力増強剤を含むべき組合せに含有せしめる場合に、硫酸アルミニウムの如き定着剤を用いて、これら紙力増強剤を定着させるが、この定着剤の量は、pH 4～6程度の条件を満足す

る量で用いるのがよく、pH 5～6程度がとくに好みしい。アニオン性紙力増強剤を含有せしめる量は適当に変更でき、たとえば、パルプ絶乾重量に基づいて、紙力増強剤約0.2～約2%程度（固形分として）、一層好みしくは約0.3～約0.8程度である。又、上記例示の如きカテオン性紙力増強剤を含むべき組合せに含有せしめる場合には定着剤を利用する必要はない。初め、用いても差支えない。たとえば、カチオン化率の小さい紙力増強剤を用いる場合、一例をあげると、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性体を用いる場合、アミド基に対する変性率が10モル%以下のように低度的カチオン化率が小さい変性樹脂の際には、例えばpH約5～6程度となる量で硫酸アルミニウムの如き定着剤を利用する事が好みしい。カ

テオン性紙力増強剤を含有せしめる量については、上記アニオン性紙力増強剤に関してのべたと同様な量を示す。

尚、含むべきアニオン性紙力増強剤含有組合せとカテオン性紙力増強剤含有組合せとが、夫々、含有する紙力増強剤の量割合は適当に変更できるが、好みしくは2:8～8:2（パルプ絶乾重量に基づいた紙力増強剤の固形分としての含有割合）、一層好みしくは4:6～6:4程度である。

次に、実施例により、本発明方法実施の例を示す。尚、以下の実施例に用いた紙力増強剤は下表1の通りである。

## I アニオン性紙力増強剤

番	記号	名 称
1	P-AAM-AAc-Na	ポリアクリルアミド-アクリル酸塩(=ポリアクリルアミド加水物)
2	P-AAM-AAc	ポリアクリルアミド-アクリル酸共重合体
3	P-AAM-AN-AAc-Na	ポリアクリルアミド-アクリルニトリル-アクリル酸塩共重合体
4	P-AAM-MMA-MMAcNa	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸エステル-メチルメタアクリル酸塩共重合体
5	P-AAM-MMAc	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸共重合体
6	P-AAM-MaNa	ポリアクリルアミド-マレイン酸塩共重合体
7	St-COOH	塗化酸粉

## II カチオン性紙力増強剤

番	記号	名 称
1	P-AAM-ManB	ポリアクリルアミド-マンニッヒベース共重合体
2	P-AAM-AN-AAcNa-ManB	ポリアクリルアミド-アクリロニトリル-アクリル酸塩-マンニッヒベース共重合体
3	P-AAM-HoffB	ポリアクリルアミド-ホフマンベース共重合体
4	P-AAM-VAMN-4	ポリアクリルアミド-ヴィニルアミン4級塩共重合体
5	P-AMD-PAMN-4	ポリアミド-ポリアミン4級塩共重合体
6	P-ETIMN	ポリエチレンイミン
7	C-urea	カチオン化尿素樹脂

## 実施例1～16及び比較例1～6

カナジアンスタンダードフリー-ネス370の酸  
ボル改性パルプの3%ストラリーを一定量カップ  
にとりこの中に含有されるパルプ纖維量に対して  
0.5%の固形分に相当するアニオン性紙力剤ボリ  
マーを添加し、次いで硫酸アルミニウムを用いて  
 $\text{pH} 5.5$ にして定着した。所用硫酸アルミニウム  
は  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  としてパルプあたり  
0.75%であった。

同様にして0.5%の固形分に相当する各カテオ  
ン性紙増強剤を添加したものを準備しストラリー  
<sup>力</sup>を硫酸アルミニウムで5.5にした。

別にカテオン性紙力剤のみで硫酸アルミニウム  
を加えないものと硫酸アルミニウムのみで紙力增  
強剤を添加していない对照(プランク)を準備し

た。

これ等のストラリーを手抄きタッピマシンで抄紙  
し試験紙を調整した。その際始めアニオン性紙力  
増強剤をえたものを通常の通り抄紙したあとこれ  
をひげておきカテオン性紙力増強剤をえたも  
のを抄紙した(即ち相互には母紙面である)、  
之に重ねて上下に各枚の口紙をおいて金属フレー  
トにはさみ、6% /  $\text{cm}^2$  で5分プレスして押水した  
のち105℃で4分間油圧ドライヤーで乾燥した。  
抄合にせぬの各種紙は米坪量を60g /  $\text{m}^2$  に設定

した。

この抄合せ試験紙を一昼夜20℃60%RHの中  
に放置して調査したのちJISの品質規格にもと  
づき崩壊強度を測定した。

アニオン性、およびカテオン性紙力剤の組合せ

及び測定結果を下表2、3に示す。

いずれも本発明にもとづく場合顯著な剥離強度を  
示すことがわかる。

表 2

系	組合せ 1層 2層	米坪 $\gamma/m^2$	剝離強度 $\gamma/cm$	効果比
対照例	ブランク	117	6.1	100
比較例 1	1-1×1-1	118	8.3	136
〃 2	1-3×1-3	118	8.9	146
〃 3	1-1×1-1	117	15.9	261
〃 4	1-4×0-4	115	16.1	264
実施例 1	1-3×0-1	116	21.5	358
〃 2	〃 2	116	24.4	400
〃 3	〃 3	115	28.5	468
〃 4	〃 4	115	22.3	366
〃 5	〃 5	117	25.1	412
〃 6	〃 6	116	20.7	340
〃 7	〃 7	117	19.0	310
〃 8	1-3×1-2	118	22.6	380
〃 9	〃 ×0-4	118	21.6	360

表 1 カチオン性紙力増強剤含有量紙匹の調整に際して、  
定着用（硫酸アルミニウム）を使用せず。

表 3

系	組合せ 1層 2層	米坪 $\gamma/m^2$	剝離強度 $\gamma/cm$	効果比
対照例	ブランク	139	6.6	100
比較例 5	1-3×1-3	137	9.6	141
比較例 6	1-3×1-3	137	13.9	204
実施例 10	1-1×1-3	138	27.9	410
〃 11	2	141	25.2	370
〃 12	3	140	33.3	490
〃 13	4	138	23.2	341
〃 14	5	137	24.5	360
〃 15	6	137	24.8	365
〃 16	7	138	20.4	300

次に抄合せせる紙の種類をかえて実施例1と同様の試験を行つた結果を下表4に示す。

表 4

名	抄合せの組合せ 1層 2層	紙力増強用組合せ 1層 2層	粗織密度 g/cm <sup>2</sup>	効果比 (プランクを100として)
対照例	皮ボール改紙パルプ×皮ボール改紙パルプ	プランク	8.0	100
実施例17	〃 〃	1-3×1-3	32.8	410
対照例	晒クラフトパルプ×皮ボール改紙パルプ	プランク	7.2	100
実施例18	〃 〃	1-3×1-3	23.0	320
対照例	未晒クラフトパルプ×皮ボール改紙パルプ	プランク	7.8	100
実施例19	〃 〃	1-3×1-3	23.8	305
対照例	晒クラフトパルプ×中性生械紙ソーダパルプ	プランク	6.5	100
実施例20	〃 〃	1-3×1-3	23.4	360
対照例	皮ボール改紙パルプ×(改紙パルプ+新聞改紙パルプ)	プランク	7.4	100
実施例21	〃 〃	1-3×1-1	※-2-(20.0)	※-2-(270)
対照例	晒クラフトパルプ×( )	プランク	6.8	100
実施例22	〃 〃	1-3×1-1	※-2-(17.3)	※-2-(255)
対照例	アスペクト×皮ボール改紙パルプ	プランク	16.5	100
実施例23	〃 〃	1-3×1-3	14.6	224

※-1

皮ボール改紙パルプと新聞改紙パルプを  
1:1で混合調整したパルプ。

※-2-( )は、その改紙に達したときに、底層内剥離を生じて、  
抄合せ部は剥離を生じなかつたことを示す。従つて、紙層間  
剥離の測定は発現出来なかつた。

## 手続補正書

昭和50年11月6日

## 5. 添付書類の目録

1. 明細書 1通  
2. 委任状及その証文 1通  
3. 認定証書及びその証文 1通  
4. 保特及び法人登録証並びにこれらの証文 各1通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者 カンクル ポリキリ  
住所 東京都品川区東大井 8丁目3番4号  
氏名 クトウ カズオ  
職名  
会社名 クラフ オオツサカ  
住所 埼玉県所沢市大学東和63番2号1-503  
氏名 タベラ トシヒロ  
会社名

## (2) 特許出願人

住所  
名称  
(氏名)  
代表者  
国籍

## (3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館  
氏名(6314)井端士 未来秀夫

特許庁長官 斎藤英雄 殿

## 5. 事件の表示

昭和50年特許出願117165号

## 2. 発明の名称

抄合せの方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都中央区京橋三丁目3番地

名前 ハマノ工業株式会社

(氏名)

## 4. 代理人

人手 107  
住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館  
氏名(6307)井端士 小田島 平吉  
住所 同上  
氏名(6314)井端士 未来秀夫

## 5. 補正命令の日付

## 6. 補正の対象

明細書の「各の」を「各の」に改め

## 7. 補正の内容

50.11.6  
明細書の「各の」を「各の」に改め

1) 明細書第12頁3行目に、「ポリエチレン  
イミン」とある前に、

「アクリルアミド-ジアリルアミン共重合  
体及びその四级化物、」

と加入する。

2) 明細書第18頁7行目に、「各の」とあ  
るを、

「各2枚の」

と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.